

(4)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03060463 A**(43) Date of publication of application: **15.03.91**

(51) Int. Cl.

C04B 35/46
H01L 41/187
(21) Application number: **01192062**(22) Date of filing: **25.07.89**(71) Applicant: **KYOCERA CORP**
(72) Inventor: **TANIYAMA SHIGEMITSU**
HORI YUICHI
MATSUFUJI ISAO
(54) **PIEZOELECTRIC PORCELAIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To make free from coarse voids in PbLaTiO_2 type piezoelectric porcelain and to prevent the disorder of the oscillation of the porcelain and the disorder of an electric field between electrodes by specifying the amts. of Pb, Ti and La in the porcelain and increasing the theoretical density ratio.

CONSTITUTION: This piezoelectric porcelain is PbLaTiO_2 type dense piezoelectric porcelain contg. 43-48mol% Pb, 47-50mol% Ti and 2-15mol% La (expressed in terms of oxides) and having $\geq 96\%$ theoretical density ratio. This porcelain is made free from coarse voids and the disorder of the oscillation of this porcelain and the disorder of an electric field between electrodes are prevented.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

Rest Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-60463

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月15日

C 04 B 35/46
H 01 L 41/187

K 7412-4G

7454-5F H 01 L 41/18 1 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 圧電磁器

⑮ 特 願 平1-192062

⑯ 出 願 平1(1989)7月25日

⑰ 発 明 者 谷 山 重 光 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 ⑰ 発 明 者 堀 雄 一 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 ⑰ 発 明 者 松 藤 伊 三 雄 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 ⑱ 出 願 人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

圧電磁器

2. 特許請求の範囲

全量に対し、Pbを酸化物換算で43～48モル%、Tiを酸化物換算で47～50モル%およびLaを酸化物換算で2～15モル%の割合で含有するとともに対理論密度比が96%以上の高密度から成る圧電磁器。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は高周波共振子等に用いられる圧電磁器に関し、より詳細には3倍波振動に対して有用な圧電磁器に関する。

〔従来技術〕

従来から、圧電磁器組成物としてはPbTiO₃をはじめとしてこれにPb(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O₃などを固溶させたものや、これらの系に第3成分を加えたもの等が知られており、これらによって圧電特性や電気特性を改善し、熱電素子、圧電振動子、共振子、発振子、フィルタなどの電子部品に適用されてい

る。

近年に至って、上述のような電子部品は小型化が求められているが、圧電磁器素子を電子部品に適用する場合、圧電磁器の性質上小型化には限界がある。そこで特に高周波用電子部品においては3倍波振動を適用することによって更に小型化、高性能化を図る試みがなされている。

このように3倍波振動を適用し得る圧電磁器としてはPbLaTiO₃系が主として用いられ、各特性を改善するために各種の添加物の検討がなされている。

例えば、特開昭57-129869号によればKNO₃を添加することにより周波数温度特性を改善する試みがなされ、また、特開昭63-151667号によればさらにCa、Ba等のアルカリ金属を添加することによりスプリアスの発生防止等安定性を向上させる試みがなされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらPbLaTiO₃系の圧電磁器においては前述した改善を行っても、3倍波振動近

特開平3-60463 (2)

傍のスプリアスの発生やP/Vのバラツキ等が十分に解消されないという問題があり、この傾向は磁器の厚みが厚くなる程、即ち低周波用によるに従い顕著であった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は PbLaTiO_3 系における上記問題点に対し、その不良品の発生原因について追求したところ、焼結体中に存在する粗大ポイドがこれらの特性に大きく影響を及ぼしていることを突き止めた。そこで、さらに粗大ポイドと各特性との相関について実験を繰り返した結果、焼結体中の基本成分として全量中にいずれも酸化物換算でPbが43～48モル％、Tiが47～50モル％およびLaが2～15モル％の割合で含有されていることにより、さらに焼結体の対理論密度比を96％以上の緻密質となすことにより、3倍波振動においてP/Vのバラツキ、スプリアス発生等が顕著に低減された優れた圧電磁器が得られることができた。

以下、本発明をさらに詳述する。

本発明における特徴は、酸化物換算でPbが43～

48モル％、特に44～46モル％、Tiを47～50モル％、特に49～51モル％、Laを2～15モル％、特に4～10モル％を基本成分とする焼結体の緻密度を高める点にある。

従来から PbLaTiO_3 系圧電磁器は一般に PbO 、 La_2O_3 、 TiO_2 を主体とする混合粉末を成形後、大気中で1250～1350℃の温度で焼成されることによって得られているが、これらは、焼結が十分に進行したとしても対理論密度比は95％前後であり、これ以上の緻密化はできない。

そこで本発明によれば、緻密化させる具体的方法としては、用いる原料として焼結性に優れた液相合成、例えば共沈法、アルコキッド法あるいはゾルゲル法等で合成された粉末を用いるか、磁器の焼成に際しホットプレス法あるいは熱間静水圧焼成法を採用するか、あるいはこれらの焼成を酸素雰囲気で行う等の手法を採用しうるが、これらの中でも特に熱間静水圧焼成法（以下、単にHIP法という）が製造の安定性の点で優れている。

よって、ここではHIP法を例にとって説明する。

このHIP法によれば、前述した組成に調合された PbO 、 La_2O_3 、 TiO_2 の混合粉末あるいはこれらの仮焼物あるいは前述した液相合成法にて得られた粉末を所定の形状に成形後、前述した従来の焼成方法で一旦焼成して対理論密度比が90％以上の予備焼結体を得る。その後、この予備焼結体を10～2000気圧の高圧下で900～1300℃の温度でHIP焼成する。HIP焼成する際、圧力媒体ガスとしては通常Arガスが用いられるが、このような不活性ガスを用いる場合、焼成中に磁器の酸素の抜けにより磁器中に金属が析出し、磁器の絶縁抵抗の劣化を招く恐れがある。そこでHIP焼成に当たり、予備焼結体をほぼ同一の組成から成る粉末中に埋めた状態で焼成することによって前述した特性の劣化は回避できる。また、他の方法として、不活性ガス中に酸素ガスを0.01～20％の割合で含有するガスを圧力媒体として用いることより、前記埋め焼きを行うことなく焼成することができる。

このHIP法によれば、圧力を高めることにより高緻密化が図れるが、このような圧電磁器におい

ては完全緻密化させなくとも十分な効果が得られ、対理論密度比96％以上、特に97～99％程度が望ましく、一方、HIP条件において圧力を高め過ぎると逆に効果が低下する傾向にあり、200～1500気圧が最も望ましい。

本発明において、基本成分を前述した範囲に特定したのはPbが酸化物換算で42モル％を下回ると機械的品質係数が低下し、48.5モル％を越えると分極が困難となり、Tiが酸化物換算で48モル％を下回っても分極が難しくなる。Laの酸化物換算量が2.5モル％を下回ると3倍波振動の周波数の温度係数が大きく、15モル％を上回るとキュリー点が低下し、P/Vが低下する。

本発明によれば、上記範囲の PbLaTiO_3 の基本成分に対し、Pb、La、Tiの一部を他の金属、例えばLaに対してはPr、Ce、Sm、Ndで置換してもよく、さらに他の添加成分、具体的には、 MnO_2 を0.1～2.0モル％、あるいはSr、Ca、Ba等のアルカリ土類金属酸化物やAl、Fe、Co、Ni、Si、K、Cr、Nb、W等の酸化物を2.0モル％以下の割合で添加する

ことによりさらに優れた特性の圧電磁器を得ることができる。

以下、本発明を次の例で説明する。

〔実施例〕

原料として、 PbO 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 $MnCO_3$ の他各種金属酸化物を用い、第1表の組成になるよう秤量し、ポットミル中で湿式混合した。混合後、脱水乾燥し850～1100℃で2時間仮焼した。次いで仮焼粉末を粉砕し、有機結合剤を混合して造粒を行った。このように得られた造粒粉末を約1000 kg/cm²の圧力で直径18mm、厚さ1.5mmの円板に成形した。この成形円板を1200～1300℃の温度で2時間大気中で予備焼成した。この焼成後の対理論密度比はほぼ90～95%であった。

その後、0.5%含有アルゴン雰囲気中で圧力を変えて1100℃の温度で1時間HIP焼成し、圧電磁器を得た。

この圧電磁器を測定用として0.5mmに研磨した後、銀蒸着により電極を形成したものを夫々80～100℃で7.0～5.0KV/mmの電圧で10分間分極処理

を行った。得られた各試料についてそれぞれ20個に対し、アルキメデス法により対理論密度比を算出するとともに、インピーダンスアナライザーによって厚み縦3倍波振動の電気機械結合係数(K_L)、同じく機械的品質係数(Q_M)を測定しその平均値を算出した。なお、第1表P/Vは R_A/R 。(3倍波の共振、反共振のインピーダンス比率)を表す。

さらに、波形観察からスプリアスの発生状況を判断した。また最終的に各特性の評価から良品率を算出した。

結果を第1表に示す。

(以下余白)

第1表

試料番号	組成 (モル%)	HIP条件	対理論密度比 (%)	K_L	Q _M	P/V (dB)	液相スプリアス (注2)	良品率 (%)
1	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 3, $MnCO_3$ 2, $SrCO_3$ 1, Fe_2O_3 1	—	95	12.0	3800	60	×	30
2	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 3, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2, Fe_2O_3 1	1000℃, 100atm	97	12.0	3850	65	△	80
3	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 200atm	97	12.0	4000	67	○	92
4	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 500atm	97	12.0	4010	68	○	88
5	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	12.5	4020	68	○	98
6	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1500atm	97	12.5	3900	67	○	90
7	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 2000atm	97	12.0	3800	64	△	80
8	PbO 45, TiO_2 49, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 1	1000℃, 1000atm	97	12.0	3900	65	○	95
9	PbO 45, TiO_2 49, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 1	1000℃, 1000atm	97	12.0	3900	65	○	92

第2表

試料番号	組成 (モル%)	HIP条件	対理論密度比 (%)	K_L	Q _M	P/V (dB)	液相スプリアス (注2)	良品率 (%)
10	PbO 45, TiO_2 48, La_2O_3 4, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2, Al_2O_3 1	1000℃, 1000atm	97	12.0	3900	63	○	90
11	PbO 41, TiO_2 48, La_2O_3 8, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	87	12.0	4000	87	○	90
12	PbO 42, TiO_2 50, La_2O_3 5, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	12.0	3500	48	×	—
13	PbO 45, TiO_2 45, La_2O_3 5, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	分極測定				—
14	PbO 48, TiO_2 48, La_2O_3 3, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	分極測定				—
15	PbO 48, TiO_2 52, La_2O_3 3, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	87	12.8	3000	42	×	—
16	PbO 48, TiO_2 48, La_2O_3 1, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	分極測定				—
17	PbO 45, TiO_2 45, La_2O_3 9, $MnCO_3$ 1, $SrCO_3$ 2	1000℃, 1000atm	97	12.8	3400	55	×	—

注1) 印は本発明の範囲外の試料を示す。
注2) ○: スプリアスほとんどなし。
△: スプリアスがわずかにある。
×: スプリアスが顕著される。

特開平3-60463(4)

(発明の効果)

以上、詳述した通り、本発明によれば PbLaTiO_3 系の圧電磁器において、その対理論密度比を高めることにより、磁器中の粗大ボイドを解消すると同時に圧電磁器の振動の乱れや電極間の電界の乱れ等を防止し、優れた特性を有するとともに歩留りの高い圧電磁器を提供することができる。

特許出願人 京セラ株式会社

Rest Available Copy

Best Available Copy

DOCKET NO: P1999, 0008

SERIAL NO: 09/736,266

APPLICANT: Feltz et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100